



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320260

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/16	M J M	9053-4 J		
4/642	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-151187

(22)出願日 平成4年(1992)5月20日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 渡辺 正美

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

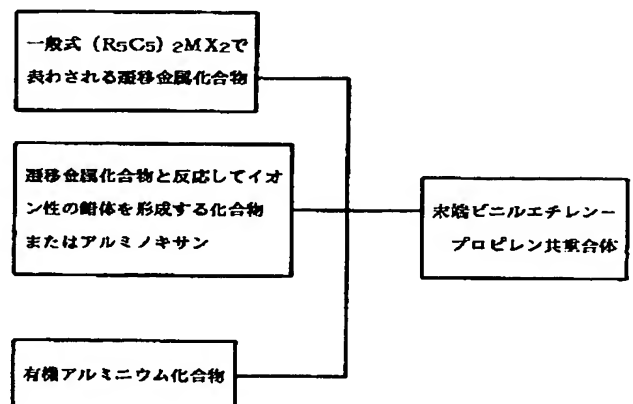
(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54)【発明の名称】 末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体およびその製造方法

(57)【要約】

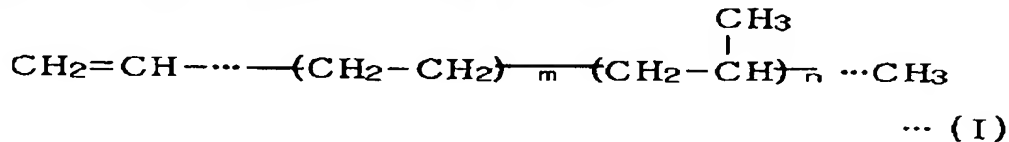
【目的】 分子末端のビニル基の組成割合が大で、マクロモノマーとしての機能を十分に発揮しうる末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体およびその製造方法を提供する。

【構成】 分子末端に存在するビニル基とビニリデン基との組成割合が6:1以上である末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体。また  $(R_5C_5)_2MX_2$  で表わされる遷移金属化合物と、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および/またはアルミノキサンおよび、有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いてエチレンおよびプロピレンを共重合する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子末端にビニル基を有するエチレンープロピレン共重合体であって、その分子末端に存在する、ビニル基とビニリデン基との組成割合が6:1以上\*



で表わされる請求項1記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体。

【請求項3】 繰り返し単位であるmとnの割合が、 $m+n=100\%$ として、次式(II)及び(III)：

$$0.1 \leq n \leq 5.0 \quad \cdots \text{ (II)}$$

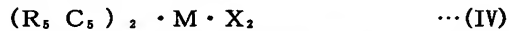
$$5.0 \leq m \leq 99.9 \quad \cdots \text{ (III)}$$

の範囲内にある請求項2に記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体。

【請求項4】 数平均分子量(Mn)が500以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体。

【請求項5】 下記化合物(A)、(B)および(C)を主成分として含有する触媒を用いて、エチレンおよびプロピレンを共重合することを特徴とする末端ビニルエチレンープロピレン共重合体の製造方法。

(A) 次の一般式(IV)：



(式中R<sub>i</sub>、C<sub>i</sub>は炭化水素基置換シクロペンタジエニル基、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、又はアリールアルキル基、Mはジルコニウム原子又は、ハフニウム原子、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基、または炭素1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアリールオキシ基、もしくはアリールアルコキシ基を示す。5個のRは同一でも異なってもよい。2個のR<sub>i</sub>、C<sub>i</sub>は同一でも異なってもよい。2個のXは同一でも異なってもよく、架橋構造であってもよい。)で表わされる遷移金属化合物。

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および/またはアルミノキサン。

(C) 有機アルミニウム化合物。

【請求項6】 前記エチレンとプロピレンとの使用割合が、0.5:1～5:1の範囲内にある請求項5記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体の製造方法。

【請求項7】 前記化合物(B)が、カチオンと、複数の基が元素に結合したアニオンとを有する化合物である請求項5または6記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか1項に記載の末端ビニルエチレンープロピレン共重合体と、次の一般式※50

\*であることを特徴とする末端ビニルエチレンープロピレン共重合体。

【請求項2】 次の一般式(I)：

【化1】

※(V)：



(式中Rは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくは、アリールアルキル基、又は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基を含有するケイ素含有置換基)で表わされるα-オレフィンとの共重合体。

【請求項9】 請求項5～7のいずれか1項に記載の製造方法によって得られた末端ビニル含有エチレンープロピレン共重合体を単離した後、または、単離せずに反応液中で、一段階でその共重合体と前記α-オレフィンとを共重合させる末端ビニル含有エチレンープロピレン共重合体とα-オレフィンとの共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マクロモノマーとしての利用が可能な末端ビニルエチレンープロピレン共重合体及びその製造方法に関する。また、そのポリ(α-オレフィン)の相溶性を改質した末端ビニルエチレンープロピレン共重合体とα-オレフィンとの共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、末端重合性基をもつ重合体(マクロモノマー)は、スチレン類、ジエン類を低温アニオン重合等、特殊な条件のもとで合成することが必要であり、エチレン、プロピレン等のα-オレフィン類のマクロモノマーはこのような手法では合成できなかった。

【0003】分子末端がビニル型であればその重合性が高まり、マクロモノマーとしての利用価値が向上する。このような観点から種々の末端ビニル型共重合体の製造方法が提案されている。すなわち、触媒としてアルミノキサン系化合物を使用した末端ビニルオリゴマーの製造方法が、特開平1-207248号公報にまた、エチレンとα-オレフィンを共重合し、オリゴマーを製造する方法が特開平1-203410号公報に提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術のうち前者の場合は、得られるオリゴマーの重合度が数量体程度と低いため、マクロモノマーとして必ずしも満足の

いくものではなく、また、後者の場合も得られるオリゴマーの末端がビニリデン基またはその水添体であり、重合性が限られるため実用的でないという問題点を有していた。

【0005】本発明は上述の問題点を解決すべくなされたものであり、分子末端のビニル基の組成割合が大でマクロモノマーとしての機能を十分に発揮しうるエチレン-プロピレン共重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。また、ポリ(α-オレフィン)の相溶性を改善し、ポリ(α-オレフィン)組成物の相溶化剤として有用な末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体とα-オレフィンとの共重合体およびその製造方法を提供することを他の目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するため、分子末端にビニル基を有するエチレン-プロピレン共重合体であって、その分子末端に存在する、ビニル基とビニリデン基との組成割合が6:1以上であり、好ましくは9:1以上である末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を、また、次の一般式(I)：

【化1】で表わされる末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を、また、繰り返し単位であるmとnの割合が、 $m+n=100\%$ として、次式(II)及び(III)：

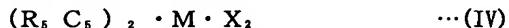
$$0.1 \leq n \leq 50 \quad \dots (II)$$

$$50 \leq m \leq 99.9 \quad \dots (III)$$

の範囲内にある末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を、また、数平均分子量(Mn)が500以上であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が7以下、さらに好ましくは、3以下である末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を提供する。

【0007】また、下記化合物(A)、(B)および(C)を主成分として含有する触媒を用いて、エチレンおよびプロピレンを共重合する末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体の製造方法を提供する。

(A) 次の一般式(IV)：



(式中R<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>は炭化水素基置換シクロペンタジエニル基、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、又はアリールアルキル基、Mはジルコニウム原子又は、ハフニウム原子、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基、または、炭素1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアリールオキシ基、もしくはアリールアルコキシ基を示す。5個のRは同一でも異なってもよい。2個のR<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>は同一でも異なってもよい。2個のXは同一でも異なってもよく、架橋構造であってもよい。)で表わされる遷移金属化合物。

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および/またはアルミノキサン。

(C) 有機アルミニウム化合物。

また、前記エチレンとプロピレンとの使用割合が、0.5:1～5:1、好ましくは1:1～3:1の範囲内にある末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体の製造方法を提供する。ここでエチレンとプロピレンとの使用割合を上述の範囲内とするのは、5:1以上とするとエチレン含有量が多すぎて高分子量化してしまい、また0.5:1以下とすると、プロピレン含有量が多くなりすぎて、低分子量化してしまい、マクロモノマーとしては適さなくなるからである。また、前記化合物(B)が、カチオンと、複数の基が元素に結合したアニオンとを有する化合物である末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体の製造方法を提供する。

【0008】また、末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体と、次の一般式(V)：



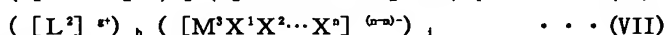
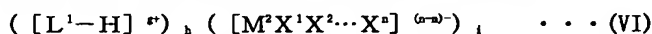
(式中Rは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくは、アリールアルキル基、又は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基を含有するケイ素含有置換基)で表わされるα-オレフィンとの共重合体を、さらに、末端ビニル含有エチレン-プロピレン共重合体を単離した後、または、単離せずに反応液中で、一段階でその共重合体と前記α-オレフィンとを共重合させる末端ビニル含有エチレン-プロピレン共重合体とα-オレフィンとの共重合体の製造方法を提供する。

#### 【0009】

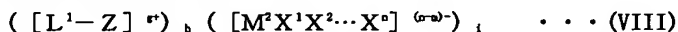
【発明の具体的な説明】以下、本発明につき更に具体的に説明する。本発明で用いる(A)の化合物において、上記(IV)式中Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、又はアリールアルキル基、Mはジルコニウム原子又はハフニウム原子、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基又は、炭素数1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアリールオキシ基もしくはアリールアルコキシ基を示す。ここで、炭素数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、カプリル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。炭素数1～20のアリール基、アリールアルキル基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができる。炭素数1～20のアルキルアリール基としては、例えばp-トリル基、p-n-ブチルフェニル基等を挙げることができる。炭素数1～20のアルコキシ

基、アリールオキシ基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、ベンジルオキシ基、等を挙げることができる。

【0010】(IV)式の化合物として、具体的には、例えば、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(CH_2Ph)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(CH_2Ph)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2HfPh_3$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2ZrPh_3$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_6H_4-p-CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_6H_4-p-CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)(C_2H_5)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)(C_2H_5)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)(CH_2Ph)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)(CH_2Ph)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)(OCH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)(OCH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(C_2H_5)(OCH_2Ph)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(C_2H_5)(OCH_2Ph)$ 、などを好適に使用することができるが、中で \*



(但し、 $L^2$ は $M^4$ 、 $R^2R^3M^5$ 又は $R^4C$ である)



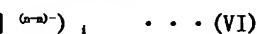
〔(VI)、(VII)及び(VIII)式中、 $L^1$ はルイス塩基、 $Z$ はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基等の炭化水素基、 $M^2$ 及び $M^3$ はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 $M^4$ は遷移金属、好ましくは周期律表のIB族、IIB族、VIII族から選ばれる金属、 $M^5$ は周期律表のVIII族から選ばれる金属、 $X^1 \sim X^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^4$ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ア

\*も、

【0011】 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(CH_2Ph)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(CH_2Ph)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(CH_3)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2HfH(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2ZrH(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Hf(H)_2$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Zr(H)_2$ 、 $[(C_2H_5)_4(C_5H_5)_2]Hf(CH_3)_2$ 、 $[(C_2H_5)_4(C_5H_5)_2]Zr(CH_3)_2$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Hf(CH_3)_2$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Zr(CH_3)_2$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Hf(CH_3)(CH_2Ph)$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Zr(CH_3)(CH_2Ph)$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Hf(CH_3)(OCH_3)$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Zr(CH_3)(OCH_3)$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Hf(CH_3)(OCH_2Ph)$ 、 $[(nC_3H_7)_4(C_5H_5)_2]Zr(CH_3)(OCH_2Ph)$ 、などのペンタアルキルシクロペンタジエニル化合物が好ましく、特にハフニウム化合物が好ましい。なお、(IV)式の化合物は一種を単独で用いることもできるし、二種以上を組合せて用いることもできる。

【0012】本発明において用いる化合物(B)としては、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用することができる。このような化合物としては、例えば、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、すなわち化合物(B)が周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族、IVA族及びVIIA族から選ばれる元素を含むカチオンと複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる化合物、特に配位錯化合物を好ましく挙げることができる。

【0013】化合物(B)としては、下記式(VI)、(VII)又は(VIII)で示される化合物を好適に使用することができる。



リールアルキル基、置換アリールアルキル基、アルキルアリール基又は置換アルキルアリール基を示し、各 $R^4$ は同じでも異なってもよい。 $m$ は $M^2$ 、 $M^3$ の原子価で1~7の整数、 $n$ は2~8の整数、 $g$ は $L^1-H$ 、 $L^2$ のイオン価数で1~7の整数、 $h$ は1以上の整数、 $i = (h \times g) / (n - m)$ である。]

【0014】上記ルイス塩基の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルアニリン、ピリジン、2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、4-シアノピリジン、トリエチルアミン、2, 2-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチ

ルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などが挙げられる。Zの具体例としては、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等が挙げられる。M<sup>2</sup>及びM<sup>3</sup>の具体例としては、B, Al, Si, P, As, Sb等、M<sup>4</sup>の具体例としては、Ag, Cu等、M<sup>5</sup>の具体例としてはFe, Co, Ni等が挙げられる。X<sup>1</sup>〜X<sup>n</sup>の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；アリール基、置換アリール基としてフェニル基、4-トリル基、3, 5-キシリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリ-ブチルフェニル基等の炭素数6〜20のもの；アリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；アルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1〜20のもの；有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルスタニル基；ハロゲンとしてF, Cl, Br, I等が挙げられる。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリフルオロメチルテトラメチルシクロペンタジエニル基、ニトロシクロペンタジエニル基、エトキシカルボニルシクロペンタジエニル基、シアノシクロペンタジエニル基等が挙げられる。R<sup>4</sup>の具体例としては、メチル基、エチル基、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0015】上記(VI), (VII), (VIII)式の化合物の中で、具体的には、下記のを特に好適に使用できる。

#### (VI)式の化合物

テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

#### 【0016】(VII)式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフ

ルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、

#### 【0017】(VIII)式の化合物

テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジル-2-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジル-3-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジル-4-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチル-2-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチル-3-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチル-4-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチル(m-トリフルオロメチルフェニル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、

【0018】本発明において触媒の(B)成分として用いるアルミノキサンとしては特に制限はなく有機アルミニウムと含水塩化合物等の縮合剤との接触反応後、固体残渣を濾別し、濾液を常圧下あるいは減圧下で30〜200℃の温度、好ましくは40〜150℃の温度で、20分〜8時間、好ましくは30分〜5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理したものが好ましい。この熱処理にあたっては、温度は各種の状況によって適宜定めればよいが、通常は、上記範囲で行なう。一般に、30℃未満の温度では、効果が発現せず、また、200℃を超えるとアルキルアルミノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体または溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶解あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。このような触媒(B)成分として用いる有機アルミニウムと縮合剤との接触生成物、特に、アルキルアルミノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR)で観測されるアルミニウム-メチル基(A1-CH<sub>3</sub>)結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)スペクトルを観測すると、A1-CH<sub>3</sub>に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン(TMS)基準において1.0〜-0.5ppmの範囲に見られる。TMSのプロトンシグナル(0ppm)がA1-CH<sub>3</sub>に基づくメチルプロトン観測領域にあるため、このA1-CH<sub>3</sub>に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準に測定し高磁場成分(即ち、-0.1〜-0.5ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0〜0.1ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の50%以下、好ましくは45〜5%のものが好適に使用できる。(C)成分

である有機アルミニウム化合物としては、特に限定されないが、例えば下記式(IX)で表わされるものが挙げられる。



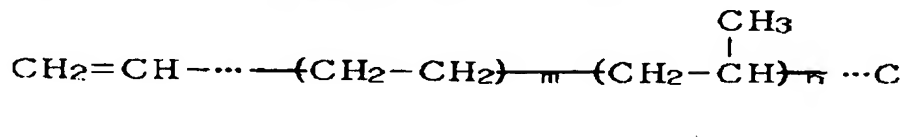
(式中、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。) 具体的には、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等を特に好適に使用することができる。

【0019】本発明で用いる触媒は、上記成分(A)、(B)及び(C)からなるものである。この場合、これら成分の使用条件は特に限定されないが、(B)成分が遷移金属化合物と反応してイオン生の錯体を形成する化合物の場合は、(A)成分：(B)成分の使用比(モル比)は1：0.1～1：100、特に1：0.5～1：10、中でも1：0.8～1：5とすることが好ましい。また、(B)成分がアルミノキサンの場合は(A)成分：(B)成分の使用比(アルミニウム原子として計算)は、1：1～1：10<sup>6</sup>、特に1：10～1：10<sup>8</sup>とすることが好ましい。(A)成分及び(B)成分の使用態様は制限されない。例えば、(A)成分及び(B)成分を予め接触させ、反応物を分離、洗浄して使用してもよく、(A)成分及び(B)成分を同時又は別々に重合系に添加してもよい。

【0020】また、(C)成分の使用量は、(C)成分／(A)成分のモル比として1～1000、特に10～700、中でも20～500とすることが好ましい。

(C)成分の使用態様は制限されない。例えば、(A)成分と(B)成分との接触生成物及び(C)成分を重合系に添加したり、(A)成分と(C)成分との接触生成物及び(B)成分を重合系に添加したり、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を同時又は別々に重合系に添加したりすることができる。

【0021】エチレンとプロピレンの共重合反応におい\*



で表わされる分子末端にビニル基を有するエチレン・プロピレンの共重合体を、簡易かつ温和な条件下に、高い選択率で得ることができる。

【0025】本発明者がさらに検討したところによると、エチレンとプロピレンとを共重合させるに際し、前記反応条件において水素を存在させることもできる。水素の使用量は任意であるが、通常、原料プロピレンに対して1～100モル%であり、特に5～20モル%の範囲内で用いるのが好ましい。

【0026】この発明の方法により得られるエチレン・

\*て、反応温度は特に制限されないが、通常、0～100℃、好ましくは20～80℃である。圧力は任意に設定することができ、例えば10Kg/cm<sup>2</sup>以下の低圧で、あるいは所望により常圧下で前記低重合反応を行なうことができる。反応温度に関しさらに説明すると、反応温度が低いと重合度の高いものが生成し易く、逆に反応温度が高い場合には低重合度のものが得られるので、所望する生成物に応じて反応温度を適宜に決定すれば良い。但し、0～100℃の範囲を逸脱すると触媒の活性が低下することがある。

【0022】またエチレンとプロピレンの共重合反応においては、溶媒を使用することができる。上記溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、ブチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ピフェニル等の芳香族炭化水素；2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素；その他シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフサ、リグロイン、工業ガソリン、クロシン；クロロベンゼン、フェニルメチルエーテル、ジメチルアニリン、フェニルメチルチオエーテル等の極性基含有溶媒等を挙げることができる。

【0023】重合形式としては、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法などのいずれであってもよいが、触媒活性の観点からは溶液重合法が好ましい。

【0024】本発明のエチレンとプロピレンとの共重合体の製造方法によると、主として次の一般式(X)

【化2】

プロピレン共重合体の組成比は、用いるエチレンとプロピレンの使用割合、反応条件などによって様々に調節することができる。

【0027】また、本発明に用いる $\alpha$ -オレフィンには、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリフェニルシラン等を挙げることができる。

【0028】また、末端ビニルエチレン-プロピレン共



重合体と $\alpha$ -オレフィンとの共重合については、反応温度は、特に制限はないが、通常 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、 $20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましい。反応圧力は任意のものを選ぶことができる。

【0029】溶媒としては、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、プチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビフェニル等の芳香族炭化水素；2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素；その他シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シタロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフサ、リグロイン、工業ガソリン、ケロシン；クロロベンゼン、フェニルメチルエーテル、ジメチルアニリン、フェニルメチルチオエーテル等の極性基含有溶媒等を挙げることができる。

【0030】重合形式としては、溶液重合、塊状重合、気相重合などのいずれであってもよいが、触媒活性の観点からは溶液重合が好ましい。

【0031】末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体と $\alpha$ -オレフィンとの組成割合（モル比）としては、通常は $1:50\sim 1:5000$ 、 $1:100\sim 1:1000$ が好ましい。 $1:50$ 以上だとポリ（ $\alpha$ -オレフィン）本来の性質が損なわれ、 $1:5000$ 以下だと、グラフト効率が低いため、相溶性改質にならないからである。

【0032】さらに、末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体および $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の合成については、①末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を単離してから $\alpha$ -オレフィンと共重合させる方法、または②単離せずに反応液中で、一段で、エチレン-プロピレン共重合体と $\alpha$ -オレフィンを共重合させる方法（2段重合法）のいずれの方法を用いてもよい。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 1. 末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体の合成 実施例1

内容積1リットルのオートクレーブにアルゴン気流化において、溶媒トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム2ミリモルを加えて $50^{\circ}\text{C}$ に昇温した。つづいて、プロピレン $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、エチレン $6\text{Kg}/\text{cm}^2$ を順次仕込み、予め調製しておいたメチルアルミノキサン2ミリモルおよびビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド0.01ミリモルのトルエ

ン溶液（10ml）を混入させた。反応圧が $9\text{Kg}/\text{cm}^2$ 一定となるように、エチレンを供給しつづけ、30分反応をさせた。159gのエチレン-プロピレン共重合体を得られた。

【0034】得られた共重合体の $90\text{MHz}-1\text{H-NMR}$ を測定した結果（重クロロホルム溶媒、テトラメチルシラン0.00ppm基準）、 $\delta 4.60\sim 4.75$ 付近に、末端ビニリデンに基づくピークが、また $\delta 4.80\sim 5.15$ および $\delta 5.50\sim 6.10$ 付近に末端ビニルに基づくピークが観測され、その比（モル比）はビニル/ビニリデン=95/5であった。また、赤外吸収スペクトル（IR）にて、 $1640, 984, 904\text{cm}^{-1}$ に、末端ビニルの吸収ピークが顕著に観測された。また、GPCより、数平均分子量（ $M_n$ ）=900、重量平均分子量（ $M_w$ ）=13,200であった。なおGPCの測定は、装置：ウォーターズ ALC/GPC 150C、カラム：東ソー（製）TSK HM+GMH6 $\times$ 2、溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン、温度： $135^{\circ}\text{C}$ 、流量： $1\text{ml}/\text{min}$ 、ポリエチレン換算で行なった。また、プロピレン含量（モル比）は、NMRより、22モル%であった。

#### 【0035】実施例2

内容積1リットルのオートクレーブにアルゴン気流下において溶媒トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、メチルアルミノキサン2ミリモルおよびビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド0.01ミリモルを仕込み $50^{\circ}\text{C}$ に昇温した。つづいて、プロピレン分圧 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、エチレン分圧 $6\text{Kg}/\text{cm}^2$ （全圧 $9\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）として、エチレンを全圧が $9\text{Kg}/\text{cm}^2$ と一定となるように連続供給を30分行ない反応させた。132gのエチレン-プロピレン共重合体を得られた。末端ビニル/末端ビニリデン=96/4、 $M_n=4,200$ 、 $M_w=8,600$ 、プロピレン含量29モル%であった。

#### 【0036】実施例3

主触媒を、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドに代えた以外は、実施例1と同様に行なった。84gのエチレン-プロピレン共重合体を得られた。末端ビニル/末端ビニリデン=90/10、 $M_n=2,400$ 、 $M_w=27,200$ 、プロピレン含量11モル%であった。

#### 【0037】実施例4

実施例1において、メチルアルミノキサンの代わりにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.01ミリモルを用いたこと以外は、同様に行なった。165gのエチレン-プロピレン共重合体を得られた。末端ビニル/末端ビニリデン=95/5、 $M_n=1,200$ 、 $M_w=16,400$ 、プロピレン含量21モル%であった。

#### 【0038】実施例5



実施例2において、メチルアルミノキサンの代わりにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.01ミリモルを用いたこと以外は、同様に行なった。151gのエチレン-プロピレン共重合体が得られた。末端ビニル/末端ビニリデン=96/4、 $M_n=4,400$ 、 $M_w=8,900$ 、プロピレン含量28モル%であった。

#### 【0039】実施例6

実施例3において、メチルアルミノキサンの代わりにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.01ミリモルを用いたこと以外は、同様に行なった。93gのエチレン-プロピレン共重合体が得られた。末端ビニル/末端ビニリデン=90/10、 $M_n=2,600$ 、 $M_w=25,100$ 、プロピレン含量11モル%であった。

#### 【0040】2. 末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体と $\alpha$ -オレフィンとのグラフト共重合体の合成 実施例7

内容積1リットルのオートクレーブに、アルゴン気流下において、溶媒トルエン/400ml、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.003ミリモル、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド0.003ミリモルを仕込み、50℃に昇温した。つづいて、プロピレン分圧3Kg/cm<sup>2</sup>、エチレン分圧6Kg/cm<sup>2</sup>（全圧9Kg/cm<sup>2</sup>）として、エチレンを全圧が9Kg/cm<sup>2</sup>と一定になるように連続供給を10分行ない反応させた。反応液から未反応のエチレン、プロピレンを充分除き、ここで、一部を抜き出し、分子量を測定した結果、 $M_n=5,100$ 、 $M_w=10,200$ であり、またプロピレン含量は26モル%であった。つづいて、プロピレンを9Kg/cm<sup>2</sup>として、連続供給を行ないテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.01ミリモル、（エチレンビスインデニル）ジルコニウムジクロリド0.01ミリモル混合溶液（トルエン10ml中）を重合系に添加し、1時間反応させた。アイソタクチック（プロピレン-末端ビニルエチレン・プロピレン共重合体）共重合体が、120g得られた。これをヘプタン溶媒にて、ソックスレー抽出を1時間行ない、未反応の末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を除いた結果、104gが抽出残として残った。これのIRを測定したところ、末端ビニルに基づく1640、984、904cm<sup>-1</sup>の吸収は消えており、また、720cm<sup>-1</sup>のポリ \*

\*エチレン主鎖のメチレンの横ゆれに基づく吸収が確認された。またDSCより、融点は138℃であり、GPCより求めた $M_n=20,000$ 、 $M_w=64,000$ であった。以上のことから、得られた共重合体は、アイソタクチック（プロピレン-末端ビニルエチレン・プロピレン共重合体）グラフト共重合体であることがわかる。

【0041】また、<sup>13</sup>C-NMR（溶媒トリクロロベンゼン80%、重ベンゼン20%、130℃）における21.3ppmのアイソタクチックポリエチレンの側鎖メチル基のピークと、19.4~20.2ppmのエチレン・プロピレン共重合体の側鎖メチル基のピークとの強度比から計算した、エチレン・プロピレン共重合体のモル比は2%であった。

#### 【0042】3. 相溶性評価

このアイソタクチック（プロピレン-エチレン・プロピレン共重合体）共重合体（75重量%）と酢酸ビニル含有量8%のエチレン-酢酸ビニル共重合体（25重量%）を添加混合し、その分散状態を透過電子顕微鏡により観察した結果、良好な相溶性を示すことがわかった。

#### 【0043】比較例1

内容積1リットルのオートクレーブにアルゴン気流下において、溶媒トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム2ミリモルを仕込み、プロピレンを9Kg/cm<sup>2</sup>として、連続供給を行ないながらテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.01ミリモル、（エチレンビスインデニル）ジルコニウムジクロリド0.01ミリモル混合溶液（トルエン10ml中）を重合系に添加し、1時間反応させた。アイソタクチックポリプロピレンが141g得られた。実施例7と同様に相溶性を観察したところ、分散性が悪かった。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明に係る末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体は、その分子末端に、ビニル基をビニリデン基との割合で6:1以上含有するのでマクロモノマーとしての機能を十分に発揮できる。また、その製造方法は、ビニル基の割合が高く重合特性にすぐれたマクロモノマーを効率よく得ることができる。また、その共重合体と $\alpha$ -オレフィンとの共重合体はポリ（ $\alpha$ -オレフィン）の相溶性が改質されるのでポリ（ $\alpha$ -オレフィン）と相溶性を有しえない他の樹脂との混合において相溶化剤として作用する効果を発揮する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体の製造方法を示すフロー図である。

【図1】

